

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-228023

(43)Date of publication of application : 11.10.1986

(51)Int.Cl.

C08J 3/00  
C08G 75/02  
// H01L 23/30

(21)Application number : 60-068786

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1985

(72)Inventor : IIZUKA HIROSHI  
SHIUKI YOSHIYA

## (54) PURIFICATION OF POLYARYLENE SULFIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colorless transparent polyarylene sulfide, by heating a polyarylene sulfide containing impurities in neutral or acidic state in a mixture of an organic amide and water having a specific ratio at a specific temperature, thereby extracting the impurities in hot state.

CONSTITUTION: A polyarylene sulfide (preferably polyphenylene sulfide) containing impurities is heated at 100W350° C, preferably 180W300° C in neutral or acidic state in a mixture obtained by adding 4W60pts.(wt.), preferably 8W30pts. of water to 100pts. of an organic amide (preferably N-methylpyrrolidone). The impurities are extracted in the hot mixture without causing the dissolution of polyarylene sulfide in the mixture.

EFFECT: The product can be colored arbitrarily.

USE: Electric and electronic parts.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特許公報(B2)

平4-55445

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
 C 08 J 3/00  
 C 08 G 75/02  
 // C 08 L 81:02

識別記号  
 CEZ  
 NTX

庁内整理番号  
 7918-4F  
 7167-4J

⑭公告 平成4年(1992)9月3日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの精製法

⑯特 願 昭60-68786

⑰公 開 昭61-228023

⑱出 願 昭60(1985)4月1日

⑲昭61(1986)10月11日

⑳発 明 者 飯 塚 洋 福島県いわき市中央台飯野1-36-10  
 ㉑発 明 者 椎 木 善 彌 福島県いわき市錦町落合28-1  
 ㉒出 願 人 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号  
 ㉓代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名  
 審 査 官 胡 田 尚 則

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 不純物を含有するポリアリーレンスルフィドを、中性状態において、有機アミド100重量部と水4〜60重量部とからなる混合溶液中で100〜350℃の温度で加熱する(ただしポリアリーレンスルフィドは軟化ないし融解するが該混合溶液に実質的に溶解しない)ことからなる不純物の熱抽出に付すことを特徴とする、ポリアリーレンスルフィドの精製法。

2 ポリアリーレンスルフィドがポリフェニレンスルフィドである、特許請求の範囲第1項記載のポリアリーレンスルフィドの精製法。

## 発明の詳細な説明

## 発明の背景

## 産業上の利用分野

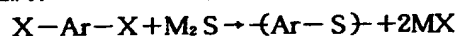
本発明は、ポリアリーレンスルフィド(以下PASと略記する)の精製方法に関する。別の観点からいえば、本発明は、電解質等の不純物含有量が極めて少なくかつ透明性の極めて優れたPASを得る方法に関する。

## 従来の技術

PASは、繰返単位-(Ar-S)-を主構成要素するポリマーである(Ar:芳香族炭化水素基)。就中、Arがフェニレン基であるポリフェニレンスルフィド(PPS)は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の両者の性質を併せ持った樹脂であつて、優れた耐熱性および耐薬品性を有するエンジニアリン

グプラスチックとして知られている。

PASの製造方法は種々知られているが、ジハロ芳香族炭化水素と硫化アルカリとを有機アミド中で反応させる方法が最も優れた方法である。反応は、下式に従うものと解される(M:アルカリ金属、X:ハロゲン)。



しかし、このような方法による場合は、反応中にハロゲン化アルカリ(MX)が副生し、簡単な洗浄ではPAS中に不純物として数千ppm程度以上も残存している場合がある。このような不純物電解質の存在は、PAS成形品を電気・電子部品の分解に応用する上での障害となるものであつた。すなわち、イオン性不純物であるハロゲン化アルカリを多量に含有するPASを例えばIC封止剤、プリント配線基板等に使用する場合は、ワイヤの腐食、電気絶縁性の低下等の原因となる。

上記の方法で製造したPASに認められるもう一つの問題点は、生成PASには重合中副生した電解質MX以外の不純物(その詳細は不明である)が含有されていて、これがPAS成形品を著しく着色させる(甚しい場合は黒褐色)原因の一つとなつているということである。この著しい着色のため、加工業者がPASを任意の所望する色に着色することが不可能となつている。

電解質MXを低減させる方法として、PASを芳香族溶媒中もしくはポリアルキレングリコール/

有機ミアド混合溶液中で加熱処理する方法が報告されている（特開昭59-219331号および特開昭59-15430号各公報）が、これらの方法ではMXは低減できても、ポリマーの着色が激しいという問題点を解決することはできなかった。

#### 発明の概要

##### 要 旨

本発明者等は以上の点に鑑み、電解質等の不純物含有量が少なくかつ殆んど着色のないPASを得る方法を鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明によるポリアリーレンスルフィドの精製法は、不純物を含有するポリアリーレンスルフィドを、中性において、有機アミド100重量部と水4〜60重量部とからなる混合溶液中で100〜350℃の温度で加熱する（たゞし、ポリアリーレンスルフィドは軟化ないし融解するが該混合溶液に実質的に溶解しない）ことからなる熱抽出に付すこと、を特徴とするものである。

##### 効 果

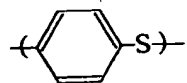
本発明精製方法により、PAS中の電解質は極端に減少するだけでなく驚ろくべきことにPAS自体の分解もなくほとんど無水透明なPASを得ることができた。電解質は水溶生であるから熱水抽出（前記）によっても充分に抽出される筈であるにもかゝらず本発明による混合溶媒の方がその抽出効果が大いということ、ならびに着色性不純物が高溶解能を持つと思われるポリアルキレングリコール／有機アミド混合溶媒（前記）よりも本発明による混合溶媒によつてよりよく除去されるということ、はいずれも思いがけなかったことというべきである。

このように、本発明のPASの電解質が極めて少ないので、電気・電子部品に用いることができるのみならず、任意に着色可能な成型品を容易に得ることができる。

#### 発明の具体的説明

##### 対象 PAS

本発明の対象となるPASとは、 $-(Ar-S)-$ 繰返し単位を支配的に含むポリマーを意味する（Ar：芳香族炭化水素基）。なかでも、



繰返し単位が支配的なポリ

フェニレンスルフィドは、耐熱性、機械特性などの物性上の点から特に好ましい。必要に応じて含まれる単位としては、メタフェニレンスルフィド、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホンその他の単位がある。

本発明のPASはいかなる方法で製造されたものであつてもよいが、非プロトン性の有機アミド中でアルカリ金属硫化物とハロ芳香族炭化水素とを脱ハロゲン化／硫化反応させることによつて得られるものがふつうである。勿論、この反応に際して少量の水、適当な助剤等を含むことができる。このようにして得られたPASは一般に副生物として生成する電解質としてハロゲン化アルカリを多量に含んでいる。脱ハロゲン／硫化反応後生成した微粉状もしくは顆粒状のPASは、有機アミド、PASオリゴマー等から分離後、水で洗浄して、できるだけハロゲン化アルカリその他の電解質を除く。

本発明でPASが中性状において抽出を受けるというときのPASは、このような水で洗浄された状態のものを指し、アルカリ水溶液等で洗浄されたまゝの強アルカリ状態のものを排除することを意味する。PASは、このように洗浄された後、ウェット状態で次の熱抽出に付してもよいし、一旦乾燥後熱抽出に付してもよい。

##### 熱抽出

##### 溶 媒

本発明で使用する有機アミド系溶媒としては、アミド窒素に結合している水素原子がすべて低級アルキル基またはアルキレン基で置換されたものの、が代表的である。具体例としては、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素、ヘキサメチルりん酸トリアミド等、及びこれらの混合物をあげることができる。N-メチルピロリドンが効果及び経済性の点で特に好ましい。

本発明によるPASの熱抽出溶媒としては、有機アミド系溶媒と水との混合溶媒を用いることが重要である。有機アミド系溶媒単独では不純物除去効果が不充分であり、且つPAS自体の重合度が低下するおそれもあるので好ましくない。

##### 熱抽出

5

本発明の実施にあたっては、先ず、適当な攪拌機付容器にPASと混合溶媒とを仕込み、望ましくは不活性ガスで容器を置換した後、所定の温度に昇温して熱抽出を行う。

ここで、本発明の効果を最大限に発揮するために留意すべきとは、熱抽出中にPASが混合溶媒に溶解して均一な溶液となることを避けることである。すなわち、本発明の方法における「熱抽出」とは、PASが混合溶媒に実質的に溶解することなく該溶媒中で軟化若しくは溶融状態で浮遊若しくは懸濁した状態で、加熱を行って不純物を該溶媒へ移行させる方法を意味する。PASが混合溶媒に均一に溶解した溶液状態では、不純物の除去が不十分であるだけでなく、熱抽出中にPASの重合度の低下が起こるので、好ましくない。

このようなPPSと溶媒との相分離状態を実現するために、熱抽出の諸条件のうち、特に次の2条件が重要である。

- (イ) 有機アミド系溶媒と水との混合溶媒中の水の割合
- (ロ) 熱抽出温度

これらの条件は、相関している。すなわち、混合溶媒中の水の割合が大きければ、熱抽出温度をかなり上げて相分離状態を維持することができる。逆に、水の割合が小さければ、PASが均一溶液になる状態を避けて相分離状態を維持するためには、熱抽出温度を下げる必要がある。一方、熱抽出温度が高過ぎると、抽出中に分解が起る恐れが出てくる。逆に熱抽出温度が低く過ぎる場合には、混合溶媒中に分散したPASが結晶化したまま軟化せず、従って不純物の排出が不十分となる。

これにの事情を考慮すれば、有機アミド系溶媒と水との混合割合は、有機アミド系溶媒100重量部に対して水4～60重量部、好ましくは水8～30重量部、程度であり、熱抽出温度は130℃～350℃、好ましくは180℃～300℃、程度が用いられる。具体的には、例えば、PASとしてポリフェニレンスルフィド(PPS)を使用し、有機アミド系溶媒としてN-メチルピロリドンを使用する場合には、PPSはN-メチルピロリドン/水混合溶媒中では225℃付近で軟化しはじめるので、熱抽出温度は200℃～300℃、好ましくは220℃～280

6

℃、程度であり、このときの抽出溶媒のN-メチルピロリドンと水の割合はN-メチルピロリドン100重量部に対し、水8～30重量部、好ましくは水10～30重量部、程度である。熱抽出時間は、10分～10時間、好ましくは20分間～3時間、程度である。

なお、本発明での抽出溶媒は有機アミド系溶媒と水との混合物であるが、これら両成分のみからなるという訳ではない。従って、この抽出溶媒は熱抽出中の分解反応を防止するために少量のハロゲン化炭化水素等を含有することができ、また効果がある。

#### 精製 PPS

本発明の方法によつて得られるPASは、後記実施例に示したように電解質等の不純物が極端に少なく、しかもほとんど無色透明なので、電気・電子部品分野に使用できるし、また利用者が任意の望む色に着色して使用することも可能である。

#### 実施例

PASには数種類のイオン性不純物が含まれている場合が多いが、PASの生成反応の際に定量的に生成するNaClが圧倒的に多いことから、以下の実施例および比較例においては、電解質等の不純物含有量のインデックスとして、Na含有量を採用した。即ち、約0.5gの試料を石英ポート上で燃焼させたときの残滓を0.1規定の塩酸約20mlに加熱溶解させ、蒸留水を加えて一定容積に水溶液を調製し、原子吸光分析によりNa量(ppm)を求めた。

プレスシートの透明性は、PASを予熱1分、加圧30秒で、ホットプレスで320℃で約0.2ミリメートルのシートに成形し、この試料に積分球式ヘイズメーター(東京電色KK製)による全光線透過率(T%)の値で示した。

実施例1～4、比較例1～7

#### PAS合成

(A) 20リットルオートクレーブにN-メチルピロリドン(以下NMPと略記する)11.0kgと46.02重量%のNa<sub>2</sub>Sを含むNa<sub>2</sub>S5水塩結晶(長尾ソーダ製)4.239kg(Na<sub>2</sub>Sとして25.0モル)を仕込み、N<sub>2</sub>雰囲気下で約2時間かけて攪拌しながら徐々に230℃まで昇温して、水1.61kg、NMP2.00kg及び0.57モルのH<sub>2</sub>Sを留出させた。

130℃まで冷却後、p-ジクロロベンゼン

3.66kgとNMP3.2kgを加えて210℃で10時間重合を行なった。

次いで水1.30kgを加え、260℃に昇温して、5時間反応させた。冷却後、孔眼寸法0.35mmの篩で顆粒状PAS、NMP、PPSオリゴマー等から分離し、次いで脱イオン水でくり返し洗浄した後、100℃で乾燥して、PAS-1(粉末)を得た。PAS-1中のNa含量は830ppm、プレスシートのT(%)=69(%)であつた。

- (B) P-ジクロロベンゼン3.66kgの代わりにP-ジクロロベンゼ3.48kgおよびP、P'-ジクロロジフェニルエーテル0.29kgを加えた点を除く外は(A)と全く同様の方法でPAS-2(粉末)を得た。PAS-2中のNa含量は910ppm、プレスシートのT%=58(%)であつた。

# 熱抽出

## 実施例 1～4

(C) PAS-1及びPAS-2の粉末につき、含水有機アミド中で種々の条件で加熱して、熱抽出による精製を行なった。精製したPASにつき、Na含量及びT%を測定した。これらの熱抽出条件及び結果は、一括して表1に示してある(実施例1～4)。

(D) PAS-1を用い、本発明の範囲外で各種溶媒中で加熱して精製を行つた。系の状態はいずれも溶解状態もしくは粉末のスラリー状態であり、このような状態では電解質の除去も不充分であつたり、また得られたシートは不透明で且つ褐色に着色していた(比較例1～6)。

表

1

実験 番号	熱抽出条件						系の状態	処理PASの性状			
	PAS仕込量  (g)		有機溶媒  (g)		水  (g)	抽出 温度  (℃)		抽出 時間  (時間)	Na含 量  (ppm)	シート	
										T値 (%)	色調
実施 例 1	PAS-1	100	NMP	500	100	240	3.0	液／液相 分離	340	88	無色
実施 例 2	〃	100	NMP	500	90	255	2.0	〃	180	91	〃
実施 例 3	PAS-2	100	{ NMP TMU <sup>(*)</sup>	{ 300 200	80	245	2.5	〃	410	84	〃
実施 例 4	PAS-1	90	NMP	500	150	260	1.5	〃	130	92	〃
比較 例 1	PAS-1	100	NMP	500	—	240	3.0	溶解	850	67	褐色
比較 例 2	〃	100	—	—	500	210	5.0	PAS粉末の スラリー	710	65	〃
比較 例 3	〃	100	NMP	500	10	240	3.0	溶解	810	69	〃
比較 例 4	〃	30	NMP	300	300	220	5.0	PAS粉末の スラリー	750	66	〃
比較 例 5	〃	100	NMP	500	EG <sup>(*)</sup> 50	240	3.0	溶解	410	59	〃
比較 例 6	〃	100	NMP	500	PEG <sup>(*)</sup> 50	240	3.0	〃	430	58	〃

(\*) 1 EG: エチレングリコール

(\*) 2 PEG: ポリエチレングリコール(重合度≒5)

(\*) 3 テトラメチル尿素

【公報種別】特許法第64条の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成7年(1995)11月8日

【公告番号】特公平4-55445

【公告日】平成4年(1992)9月3日

【年通号数】特許公報4-1387

【出願番号】特願昭60-68786

【特許番号】1911642

【国際特許分類第6版】

C08J 3/00 CEZ 9268-4F

C08G 75/02 NTX 9167-4J

// C08L 81:02

1 「特許請求の範囲」の項を「1 不純物を含有するポリアリーレンスルフィドを、中性状態において、有機アミド100重量部と水4～60重量部とからなる混合溶剤を用い、相分離状態で100～350℃の温度で加熱する(ただしポリアリーレンスルフィドは軟化ないし融解するが該混合溶剤に実質的に溶解しない) ことからなる不純物の熱抽出に付すことを特徴とする、ポリアリーレンスルフィドの精製法。

2 ポリアリーレンスルフィドがポリフェニレンスルフィドである、特許請求の範囲第1項記載のポリアリーレンスルフィドの精製法。」と補正する。

2 第3欄1行「混合溶液中で」を「混合溶媒中で」と補正する。

3 第3欄15行「混合液中で」を「混合溶剤を用い、相分離状態で」と補正する。

4 第5欄17行および第6欄13行「PPS」を「PAS」と補正する。

5 第5欄37行「130℃」を「100℃」と補正する。

6 第6欄35行「比較例1～7」を「比較例1～6」と補正する。